

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-264962

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl. C08G 63/685
 B41M 5/26
 G03C 1/73
 G03H 1/02
 G11B 7/24

(21)Application number : 11-069109

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

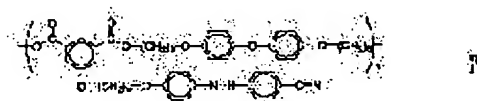
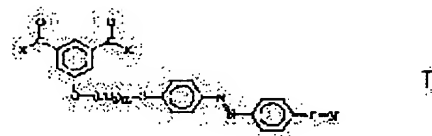
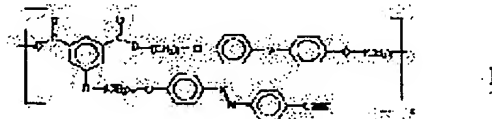
(22)Date of filing : 15.03.1999

(72)Inventor : NISHIKATA YASUNARI
 MITSUNABE JIRO
 KONO KATSUNORI
 BABA KAZUO

(54) PHOTOREACTIVE POLYESTER, ITS PRODUCTION AND OPTICAL RECORDING MEDIUM USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polyester having a rapid optical recording velocity without damaging optical recording characteristics, excellent in memory, modulation factor, and the like, and useful as a material for holographic recording media by using an alkyl having a specific carbon number in its main chain.

SOLUTION: This invention is to obtain a photoreactive polyester expressed by formula I [(m) is 2-18; (l) is 8 or 10; W is an ether bond, a thioether bond, a substituted imino bond, or the like; (n) is 5-500]. The polyester expressed by formula I is obtained by reacting a photoresponsive dicarboxylic acid monomer expressed by formula II (X is a lower alkyloxy, benzyloxy, or the like) with a diol compound expressed by formula III in the presence of a suitable catalyst. E.g. a polyester of formula IV in which (m) is =6, is synthesized from diethyl (5-[6-[4'-4''-cyano-phenylazo)phenoxy]hexyloxy]-isophthalate and 4,4'-bis[8-hydroxyoctyloxy]-diphenyl ether.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 13.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-264962

(P2000-264962A)

(43) 公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 63/685		C 0 8 G 63/685	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		G 0 3 C 1/73	2 H 1 2 3
G 0 3 C 1/73		G 0 3 H 1/02	2 K 0 0 8
G 0 3 H 1/02		G 1 1 B 7/24	5 1 6 4 J 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 1 6	B 4 1 M 5/26	Y 5 D 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-69109

(22) 出願日 平成11年3月15日(1999.3.15)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 西片 康成

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン

テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 三鍋 治郎

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン

テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光反応性ポリエステル、その製造方法及びそれを用いた光記録媒体

(57) 【要約】

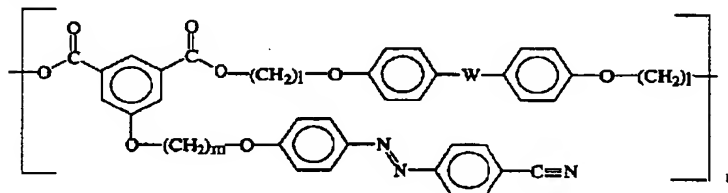
【課題】 光記録材料として有用な新規化合物及び、それを用いた、光記録速度が速く、かつ、光記録特性を損なうことなく、メモリー制、変調度、多重度、記録保持性に優れた光記録媒体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される構造を有する光反応性ポリエステル。下記式中、mは2から18の整数

一般式(1)

を示し、1は8または10の整数を示す。Wはエーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、ケトン結合、スルホン結合またはスルホキシド結合を示す。このポリエステルは、光記録材料に光照射あるいは熱印加することにより生じる光記録材料の吸収変化または屈折率変化を利用して記録を行う光記録媒体に好適に用い得る。

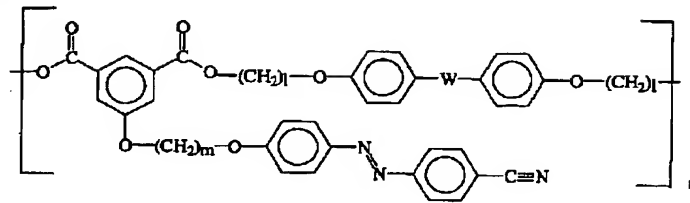
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される構造を有する

一般式(1)

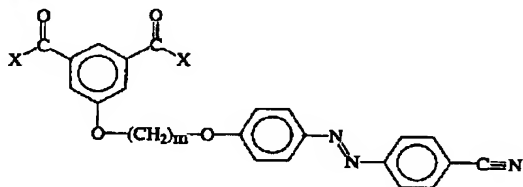


式中、mは2から18の整数を示し、lは8または10の整数を示す。Wはエーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、ケトン結合、スルホン結合またはスルホキシド結合を示す。nは5から500の整数を示す。

【請求項2】 下記一般式(2)で示される光応答性ジカルボン酸モノマーと一般式(3)で示されるジオール化合物を適当な触媒の存在下で反応させて前記一般式(1)で示されるポリエステルを得る光反応性ポリエステルの製造方法。

【化2】

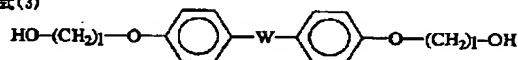
一般式(2)



一般式(2)中、Xは低級アルキルオキシ基、置換および無置換のベンジルオキシ基、置換および無置換のフェニルオキシ基、低級脂肪酸の酸残基、置換および無置換の安息香酸の酸残基、ハロゲン原子を示し、mは2から18の整数を示す。

【化3】

一般式(3)



一般式(3)中、lは8または10の整数を示す。Wはエーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、ケトン結合、スルホン結合またはスルホキシド結合を示す。

【請求項3】 光記録材料に光照射あるいは熱印加することにより生じる光記録材料の吸収変化または屈折率変化を利用して記録を行う光記録媒体であって、該光記録材料として前記一般式(1)で示される光反応性ポリエステルを用いることを特徴とする光記録媒体。

【請求項4】 前記記録が、ホログラム記録である請求項3に記載の光記録媒体。

【請求項5】 前記ホログラム記録が、入射物体光および参照光の偏光方向が水平偏光の場合と垂直偏光の場合とで独立に記録可能なホログラム記録である請求項4に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

光反応性ポリエステル。

【化1】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大量のデータ情報を記録する光記録媒体材料として好適な光反応性樹脂、およびその製造方法並びにこれを用いて作製された光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 相変化型や光磁気型等の書換え可能な光ディスク記憶装置はすでに広く普及している。これらの光ディスク装置は、一般の磁気ディスク装置に比較して記録密度を一桁以上上げることにより大容量記憶を実現しているが、オペレーティングシステム(OS)、アプリケーションソフトの高機能化に伴う容量の増大や各種ドキュメント、プレゼンテーション用データのマルチメディア化による容量の巨大化、高精密・高密度・長時間の動画ビデオ信号のデジタル記録等将来の大容量記録の要求に対して十分な性能があるとは言えない。

【0003】

【0003】 現在の高密度・大容量の光ディスク記憶装置においては、記録密度を高めるために、ビームスポット径を小さくして隣接トラックあるいは隣接ビットとの距離を短くするなどの工夫を用いている。しかしながら、上述の光ディスクは面内にデータを記録するため、光の回折限界に制限され高密度記録の物理的限界(5Cbit/in²)が近づいており、更なる大容量化のためには奥行き方向も含めた3次元(体積型)記録が必要となる。

【0004】

【0004】 上述したような体積型光記録媒体としては、複数の波長に独立に感応する積層体を用いた波長多重記憶媒体やホログラム格子の体積記録が可能な光屈折率変化材料媒体(フォトリフラクティブ材料媒体)などが有望視されている。フォトリフラクティブ材料の中には、感度が高く固体レーザーレベルの比較的弱い光を吸収して屈折率変化が生じるものが知られており、超高密度・超大容量化が可能な体積多重ホログラム記録に用いることが期待されている。

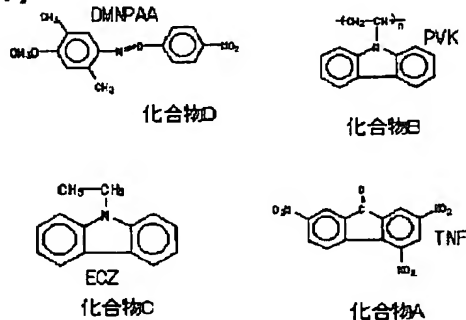
【0005】

【0005】 このフォトリフラクティブ材料としては、従来、チタン酸バリウム、ニオブ酸リチウム、BSOなどの無機強誘電体結晶が多く用いられてきた。これらの材料は高感度・高効率の光誘起屈折率変化効果(フォトリフラクティブ効果)を示すものの、結晶育成が困難なものが多い・硬くもろい材料が多いため任意の形状に加工することができない・感応波長の調節が困難であるなどの欠点があった。

【0006】近年、これらの欠点を克服するものとして有機物よりなるフォトリフラクティブ材料(以下、PR材料と呼ぶことがある)が提案されている。下記構造で示される化合物A~Dは代表的な有機フォトリフラクティブ材料の構成成分である。

【0007】一般に有機フォトリフラクティブ材料は、i) 光を受容して電荷を発生する電荷発生材料、ii) 発生した電荷の媒体内での移動を促す電荷移動材料、iii) 電荷移動により誘起された電場に感応する二色性有機色素、iv) これらの材料を担持する高分子基材(バインダー)、およびv) 基材の物性を変化させる添加剤(可塑剤、相容化剤など)よりなる。このうちの1成分が電荷移動材料兼高分子基材、電荷移動材料兼可塑剤など複数の役割を担うものもある。ここでは、化合物A 2,4,7-トリニトロフルオレノン(TNF)が電荷発生材料、化合物B ポリ(ビニルカルバゾール)(PVK)が電荷移動材料兼高分子基材(バインダー)、化合物C N-エチルカルバゾール(ECZ)が電荷移動材料兼可塑剤、化合物D 2,5-ジメチル-4-(4'-ニトロフェニル)-アゾアニソール(DMPAA)が二色性有機色素として機能する。

【化4】



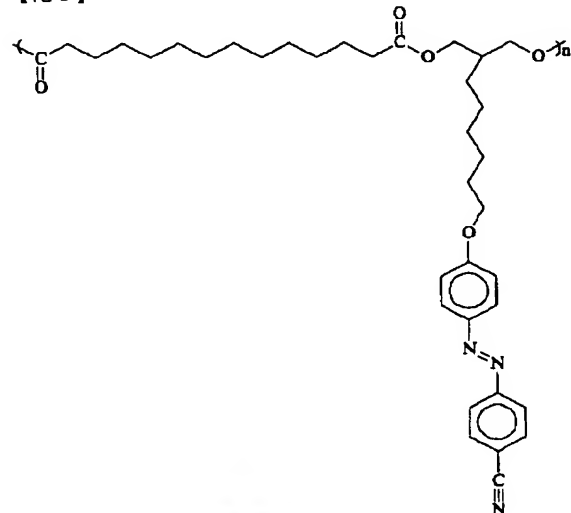
光照射により誘起される屈折率変化のメカニズムを図1に示す。フォトリフラクティブ効果の原理は、PR材料にコヒーレントな2光波を照射し干渉縞 $I(x)$ を形成する。光強度の強い場所ではドナー準位の電子が伝導帯へ励起され、拡散あるいはドリフトにより移動し光強度の弱い場所に捕獲される。光強度の強い場所ではプラス電荷が残り、弱い場所ではマイナス電荷が溜まる。これにより電荷分布 $\rho(x)$ が形成され、静電場 $E(x)$ を生じる。この静電場による電気光学効果の結果として屈折率変化 $\Delta n(x)$ が生じる。この屈折率変化の周期は干渉縞の周期と同じであり、この屈折率格子はホログラム回折格子として作用する。このような作用により、光を吸収した電荷発生材より正負の電荷が発生し、これが存在する外場の作用によって電荷移動剤により正負に分離して内部電場が生成する。この内部電場により二色性色素の配向変化がおこり基材中の屈折率の分布に変化が生じる。

【0008】すでにこの方法を用いることにより、アリゾナ州立大のMerholzらは回折効率を示す材料の開発に成功している[Nature, 371, 497(1994)]。このような材料を応用することにより、原理的には高い記憶密度の体積ホログラム記憶が可能であると考えられた。

【0009】一方、この材料においては本質的に外部電場による色素の配向をおよび光照射によるその変化を記録のメカニズムとして使用しているために、使用時に外部電場の印可が不可欠であるという問題がある。この電場は先のMerholzらの研究では数百 $V \cdot mm^{-1}$ と極めて大きなものであり、実際にこの系を記憶装置として利用する際の大きな装置の制約となる。さらに、この材料系においては電荷発生材、電荷移動剤、高分子基質等異なる数種の材料が混合して用いられており、記録時または保管時の相分離による安定性の低下が大きな問題となる。

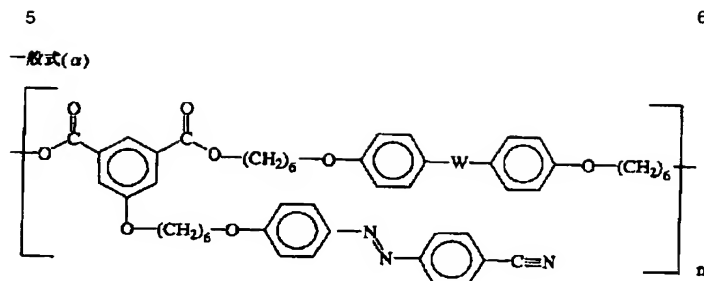
【0010】上述の問題点を回避するために、例えばS. Hvilstedらは液晶形成性を有する下記化合物Eで示される高分子材料を用いて、ここに屈折率格子を書き込むことにより記録を達成することを提案している[Opt. Lett., 17[17], 12 (1992)]。図3に彼らが用いている材料系を示す。この材料においては例えば1mmの間に330本の屈折率の高低の格子が書き込めることが明らかにされており、高い記憶密度が達成されると期待される。

【化5】



また、屈折率二色性を誘起してホログラム記録を行うことができる材料としては、下記一般式(a)で示される高分子化合物[M Sato, M Hyakawa, K Nakagawa, H Fujiwara, Macromol. Rapid Commun., 15, 21 (1994)]が知られている。

【化6】



この高分子化合物においては、液晶-非液晶の相転移現象を極めて狭い領域に限定して起こすことが知られている。例えば、可干渉な2つのレーザー光をこの高分子化合物からなる材料に照射して材料中に干渉パターンを形成させた場合には、2つのレーザー光が互いに強め合う領域のみで上記液晶-非液晶転移にともなう屈折率変調構造が形成される。この変調構造は、二つの屈折率極大部分の距離、即ち、変調構造の周期は、照射レーザー光の波長領域に比すべきものであり、この変調構造が極めて微細なものであることが分かる。さらに、この変調構造はレーザー光照射を停止した後も維持される。これは、このようにして形成した液晶構造および非液晶構造間の変化速度が室温では十分遅く、新たに全体的に、ないしは熱モードによるレーザー光照射等により局所的に加熱しない限り、この変調構造が消失しないためである。

【0011】 上述のようなホログラム記録が可能となる材料においては、少なくとも以下のような要件を満たすことが要求されている。

【0012】 すなわち用いている材料が全体として、適当な温度範囲で液晶性を有すること、主鎖の方向に芳香族性の原子団が一軸的に配列した分子構造を有しの配向変化により大きな屈折率二色性が誘起されること、及び、主鎖が柔軟な分子鎖を含み、光異性化する原子団の分子構造の変化により主鎖分子の配列が変化を起こすことである。現在までに知られている材料としては、光感応性の原子団としてはアゾベンゼン構造を有し、さらにこの直線性のよいアゾベンゼン骨格にシアノ基を含む原子団が液晶形成の際にメソゲンとして機能する芳香族-脂肪族ポリエステルがある。

【0013】 光記録媒体の性能をあらわす主要な尺度としては、記憶容量、読み書きするデータの転送速度ならびに記録の安定性が挙げられる。従来から光記録媒体の特性として、前述のように記憶容量の大型化には種々の検討がなされているが、これらの有機材料系の光記録材料において記録速度に関する系統的な知見はほとんどないと言ってよい。

【0014】 光応答性樹脂における記録のメカニズムが高分子の運動に関係していることを考慮すれば、これらの高分子は液晶状態をとることから、記録速度は高分子の相転移点(液晶-非晶の転移点、ガラス転移点、融点な

ど)と密接に関係があると考えるのが妥当であろう。そこで、単純に考えれば、分子の運動性を高める、即ち熱的な相転移温度を低くするような分子設計が記録速度の向上に有効であるように思われる。しかしながら高分子の相転移温度が低くなることはすなわち記録状態の不安定化につながり、光記録媒体の記憶の安定性を著しく損ねる可能性があることも十分考慮されなければならない。

【0015】 このように、一般的には記録の安定性と応答速度は相反する特性であり、記録容量や記録の安定性を維持しながら、記録速度を向上させることは困難であった。

【0016】

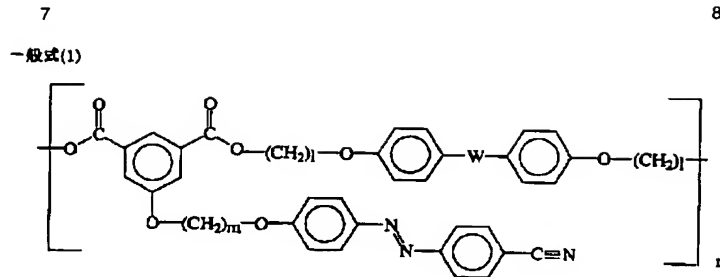
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事実を考慮してなされたものであり、本発明の第一の目的は光記録材料として有用な新規化合物を提供することにある。本発明の第二の目的は、光記録速度が速く、かつ、光記録特性を損なうことなく、メモリー制、変調度、多重度、記録保持性に優れた光記録媒体を提供することにある。本発明の第三の目的は、ホログラム記録、特に偏光ホログラム記録に適した光記録媒体を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、光記録媒体として必要な諸条件を損なうことなく、液晶相転移点およびガラス転移点が低温側にある材料を探索することにより本発明をなした。より具体的には、一般式(α)で示される化学構造の高分子に対し、光異性化可能でかつメソゲンとして機能しうる原子団である、側鎖のシアノ置換アゾベンゼン構造を変えずに、高分子の熱的性質に対してより大きな作用があると考えられる主鎖構造を変化させることにより、ホログラム記憶材料としてより好適な材料が得られるものと考えて、研究を行なった、その結果、主鎖中のアルキル鎖として炭素数が8又は10のものを用いることにより、ホログラム記憶媒体として特に優れた材料が与えられることを見出し、本発明を完成させた。

【0018】 すなわち、本発明の光反応性ポリエステルは、下記一般式(1)で示される構造を有することを特徴とする。

【化7】



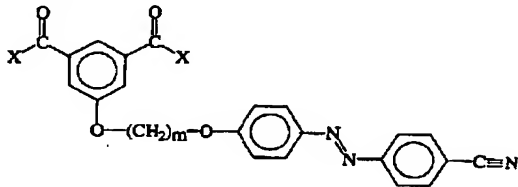
式中、 m は2から18の整数を示し、 l は8または10の整数を示す。 W はエーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、ケトン結合、スルホン結合またはスルホキシド結合を示す。

【0019】 n は5から500の整数を示す。

【0020】また、この前記一般式(1)で示される光反応性ポリエステルは、下記一般式(2)で示される光応答性ジカルボン酸モノマーと一般式(3)で示されるジオール化合物を適当な触媒の存在下で反応させて製造することができる。

【化8】

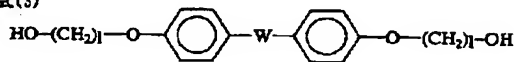
一般式(2)



一般式(2)中、 X は低級アルキルオキシ基、置換および無置換のベンジルオキシ基、置換および無置換のフェニルオキシ基、低級脂肪酸の酸残基、置換および無置換の安息香酸の酸残基、ハロゲン原子を示し、 m は2から18の整数を示す。

【化9】

一般式(3)



一般式(3)中、 l は8または10の整数を示す。 W はエーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、ケトン結合、スルホン結合またはスルホキシド結合を示す。

【0021】また、本発明の請求項3に係る光記録媒体は、光記録材料に光照射あるいは熱印加することにより生じる光記録材料の吸収変化または屈折率変化を利用して記録を行う光記録媒体であって、該光記録材料として前記一般式(1)で示される光反応性ポリエステルを用いることを特徴とする。

【0022】前記記録は、ホログラム記録であり、また、そのホログラム記録が、入射物体光および参照光の偏光方向が水平偏光の場合と垂直偏光の場合とで独立に記録可能なホログラム記録であることが好ましい態様である。

【0023】本発明の新規化合物である前記一般式

(1)で示されるポリエステルにおいて、側鎖に存在す

るシアノアゾベンゼン構造は、液晶形成におけるメソゲンとして、またこれにつながるオキシヘキサメチレン構造はテール(尾)としてそれぞれ機能する。一方、この高分子の主鎖構造は柔軟な脂肪族炭素鎖を含むため側鎖の会合による液晶形成を妨げず、この高分子全体で液晶性を示すようになる。さらにこの側鎖の液晶形成に伴い主鎖自身の部分的な配向変化が誘起されることならびに、主鎖に屈折率を高める p -フェニレン構造が多く含有されているため、液晶の配向方向とそれに垂直な方向について大きな屈折率二色性が誘起される。

【0024】一方、この高分子のアゾ基は、光吸収によりシストランス光異性化を起こす。シス化したアゾベンゼンは屈曲した構造を有するためもはやメソゲンとして機能しない。このため、この高分子は光照射により液晶性が失われる光感応性高分子として機能する。この際、高分子の液晶性に起因していた諸性質、例えば液晶の主軸方向とこれに垂直な方向の屈折率の二色性も消失する。

【0025】以上の性質から、本発明の新規化合物である前記一般式(1)で示されるポリエステルは光記憶媒体としての適性を備えているものである。

【0026】さらに、本発明の新規化合物である前記一般式(1)で示されるポリエステルは、ガラス転移温度が既知の同様なポリエステル、例えば一般式(a)で示されるポリエステルに比べて約20℃低く、液晶を示す温度が低い。これはくり返し構造中主鎖のアルキル鎖が長く、柔軟であるためと推測される。

【0027】このことは、高分子の運動性が既知の同様なポリエステルに比較して高いことを示している。結果として本発明の新規化合物である前記一般式(1)で示されるポリエステルにおいては、光書き込みおよび消去の過程において、より高速な作用が可能であることにつながっている。

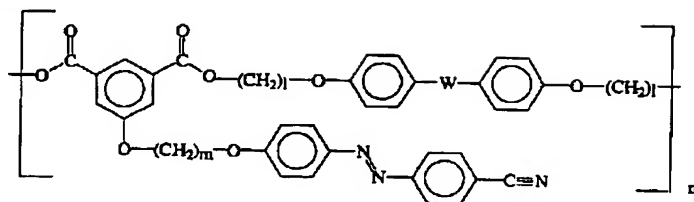
【0028】

【発明の実施の形態】本発明者らは、光反応性を有することが知られているシアノアゾベンゼン誘導体を側鎖に含むポリエステル系液晶高分子を種々検討する中で、特に、前記一般式(1)で示される光応答性ポリエステルが、既存の液晶高分子と同等の光メモリー性を有し、且つ、既存のものと比較して相転移点が低くより高速な光書き込みが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0029】まず、本発明の光記録媒体の光記録材料と

して使用できる新規化合物である、下記一般式(1)で示される光応答性ポリエステルについて説明する。

一般式(1)



前記一般式(1)において、 m は2から18の整数であり、好ましくは4から12の整数を示す。

【0030】また、 l は8または10の整数を示す。本発明においては、この数値が特徴的であり、先に述べたように、この特定鎖長が応答速度に寄与していると考えられる。

【0031】 W はエーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、ケトン結合、スルホン結合またはスルホキシド結合を示す。これらの中でもエーテル結合または

【化10】

ケトン結合が好ましい。

【0032】また、 n は5から500の整数、より好ましくは10から100の整数を示す。

【0033】次に、前記一般式(1)で示される光応答性ポリエステルの製造方法を具体的に説明する。

【0034】前記ポリエステルは、以下の化学反応式に示すようにして合成することができる。

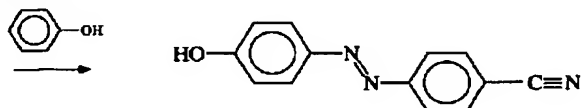
【化11】



(化学式 12)

(化学式 13)

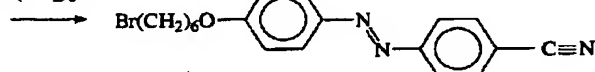
(化学式 14)



(化学式 15)

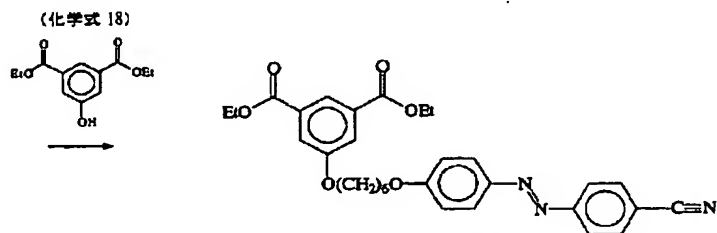
(化学式 16)

$\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$



(化学式 17)

【化12】



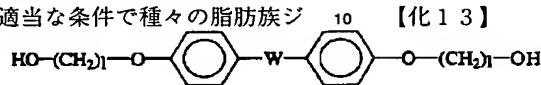
(化学式 19)

まず、上記化学式(化学式12)で示されるp-シアノアニリンを亜硝酸塩および酸の作用によりジアゾ化し(化学式13)、これを上記化学式(化学式14)で示されるフェノールとカップリングさせて4'-ヒドロキシ-4''-シアノアゾベンゼン(化学式15)を合成する。これと上記(化学式16)で示される1,6-ジブロモヘキサンをウィリアム

ソンのエーテル合成反応条件で反応させて、上記化学式(化学式17)で示される4'-((6-ブロモヘキシル)オキシ-4''-シアノアゾベンゼンを合成する。このものと3-ヒドロキシイソフタル酸のジエチルエステル(化学式18)をやはりウィリアムソンのエーテル合成反応条件で反応させて、上記化学式(化学式19)で示されるア

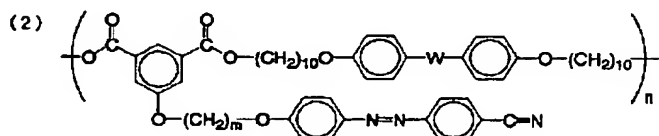
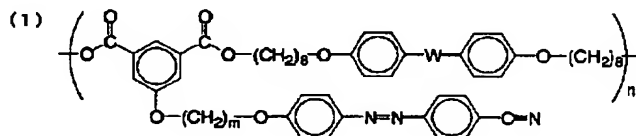
ゾベンゼンの結合したイソフタル酸の誘導体を合成する。ここでウイリアムソンのエーテル合成反応条件としては、プロトン性の極性溶媒（メタノール、エタノールなど）中の反応条件、非プロトン性の極性溶媒（ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど）中の反応条件、相間移動反応を用いた反応条件などを選択することができる。

【0035】このようにして合成されたアゾベンゼンの結合したイソフタル酸の誘導体は通常の芳香族ジカルボン酸のジエステルと同様、適当な条件で種々の脂肪族ジ



(化学式 2)

(一般式 1)



(式中、Wはエーテル結合、チオエーテル結合、置換イミノ結合、ケトン結合、スルホン結合またはスルホキシド結合を示す。)

【0036】ここで反応条件としては文献に記載の標準的な反応条件を選択することができる[日本化学会編「高分子合成」(実験化学講座28, 丸善(1992))p220、大津・木下「高分子合成の実験法」(化学同人(1972))p320]。この際、反応を行う際に用いる触媒として

オール、芳香環を含むジオール、並びにビスフェノールと縮合することにより、アゾベンゼンの結合したポリエステルに導くことができる。たとえば、下記(化学式21)で示されるビスフェノール化合物より誘導されるジオール類と、エステル交換による高温重縮合法により反応させて下記一般式(1)に示すようなポリエステルに導くことができる。ここでは、一般式(1)に示すポリエステルを1が8の場合と、10の場合に分けて記載した。

【化13】

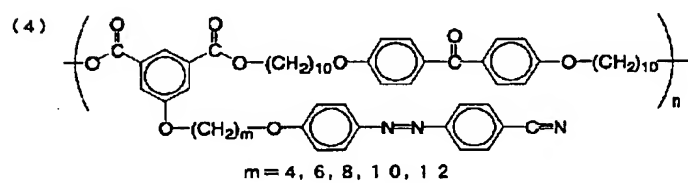
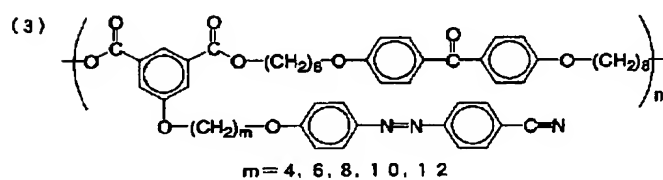
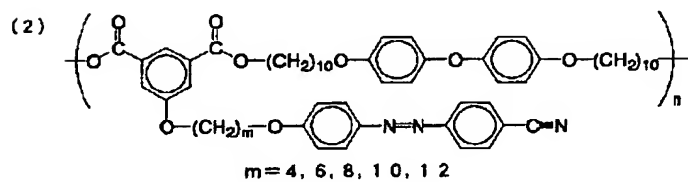
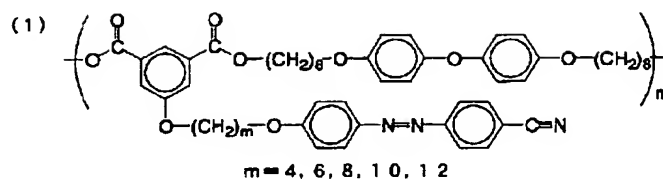
は、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酸化アンチモンなどエステル交換による高温重縮合法において有効とされる公知の反応触媒を用いると、より良好な結果が得られる。

【0037】以下に、前記一般式(1)で示される光応答性ポリエステルの具体例として例示化合物(1)～例示化合物(14)をあげるが、本発明はこれら具体例に何ら限定されない。

【化14】

13

14



【化 15】

30

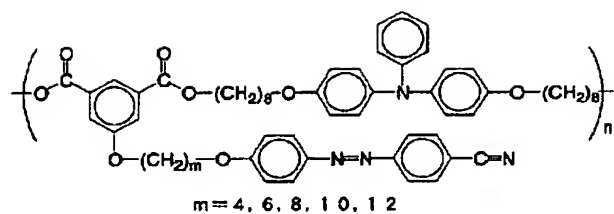
40

50

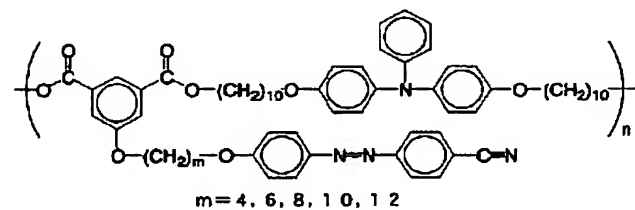
15

16

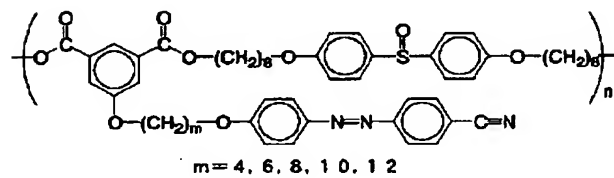
(5)



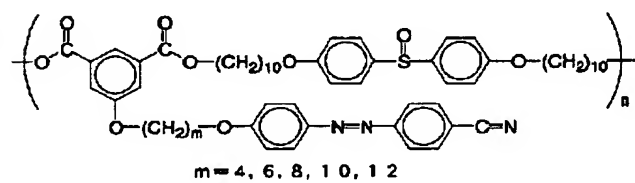
(6)



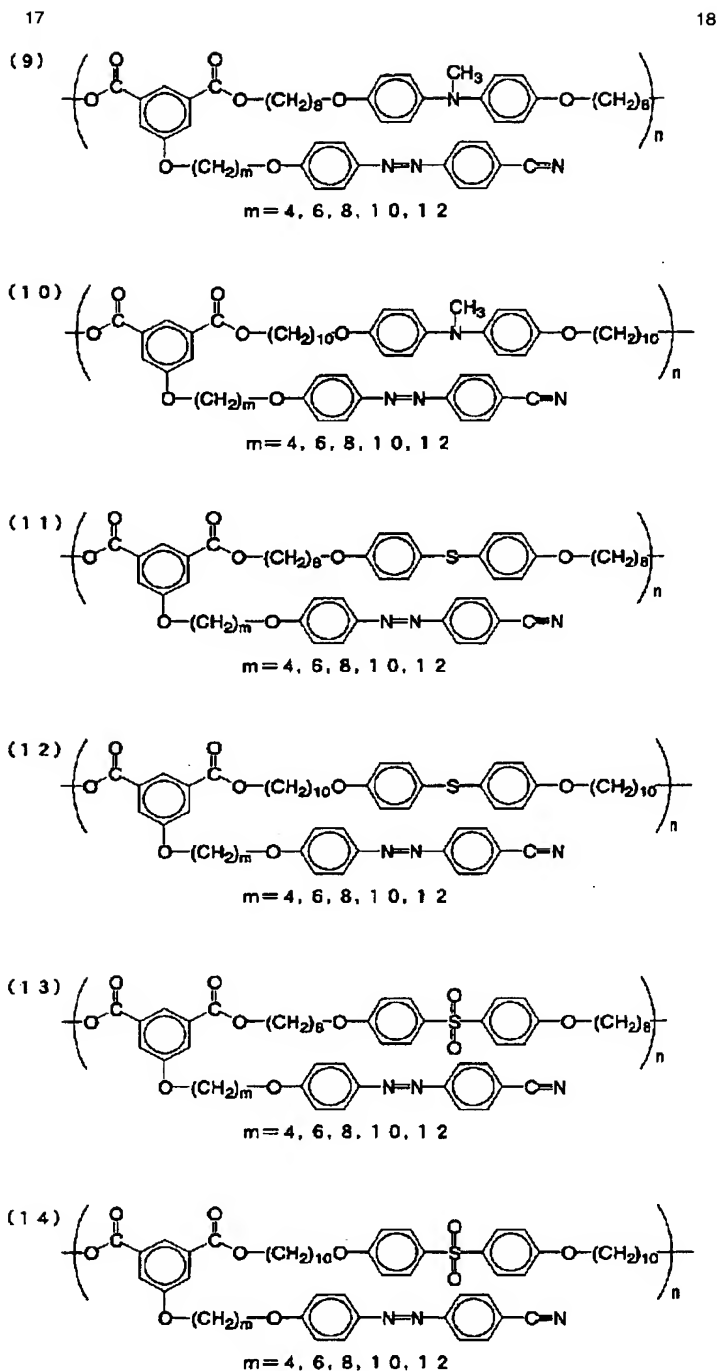
(7)



(8)



【化 1 6】



【化17】

次に、本発明の光記録媒体について説明する。

【0038】本発明の光記録媒体は、光記録材料に光照射もしくは熱印加を行うことにより生起する吸収変化もしくは屈折率変化を利用した光記録可能な光記憶媒体であって、該光記録材料として前記一般式(1)で示される光応答性ポリエステルを用いることを特徴とするものである。

【0039】本発明の光記録媒体は、基板上に前記光記録材料からなる感光層を形成してなる積層構造により構成されていても良く、光記録媒体全体が前記光記録材料で形成された一体型のものであっても良い。

40

【0040】基板上に感光層を形成する態様の光記録媒体に用い得る基板としては、使用波長域で透明で堅牢で通常の温度・湿度域で著しい変質、寸法変化をきたさないものを広く用いることができる。具体的には、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、カリガラス、アクリル板、ポリエステル(PET)シート等が挙げられる。

50

【0041】本発明の光記録媒体は、良好な光記録を実現するため、前記感光層の厚みを1 μ m~5mm程度、好ましくは50から300 μ mにすることが好適である。感光層の厚みが1 μ m未満であると光路が短すぎるため、誘起される複屈折がデータ記録を行うに十分でなく、5mmを超え

ると光吸収による損失が大きいため、記録媒体として不適当となり、いずれも好ましくない。

【0042】また、実用上の観点から、感光層の厚み以外にも、前記光記録材料を、光透過性、平面性、屈折率等の光物性値、および強度、寸法安定性等の材料物性値を好ましい範囲にすることが好適である。

【0043】本発明の光記録媒体は、前述のように、光照射もしくは熱印加に伴って光記録材料に生起する吸収変化もしくは屈折率変化を利用した光記録に使用される。

【0044】前記光記録としては、ホログラム記録、光吸収率変調記録、光反射率変調記録が挙げられるが、これらの中でも、本発明の光記録媒体に好適な光記録はホログラム記録である。

【0045】ホログラム記録としては、記録面に対する法線と入射物体光のなす角度を変えることにより、単一の場所に複数のホログラムを記録可能なホログラム記録および、記録面に対する入射光の位置を変化させることにより重複した領域に複数のホログラムを記録可能なホログラム記録があげられるが、本発明の光記録媒体に好適なホログラム記録は、録面に対する入射光の位置を変化させることにより重複した領域に複数のホログラムを記録可能なホログラム記録である。さらに、本発明の材料によれば、入射物体光および参照光の偏光方向が水平偏光の場合と垂直偏光の場合で独立にホログラムの記録が可能である。

【0046】以下にホログラム記録の原理を、これに使用する装置とともに簡単に説明する。

【0047】図2は、本発明の光記録媒体が適用可能なデジタルホログラムメモリの光学系を示す概略図である。この図は、Science Vol. 265 p(749) (1994)に記載されているデジタルホログラムメモリの光学系である。この例では、記録媒体としてニオブ酸リチウム(LiNbO_3)15を用いている。光源6から出た光はビームスプリッタ12によって二つの光波に分けられる。ビームスプリッタ12を透過した光はレンズ10によって口径の広い平行光となり空間変調器4に入射する。空間変調器4はコンピュータ11によって制御され、二次元強度分布を持つ信号光1を生成する。この信号光1はレンズ7によってフーリエ変換されて、ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)15に入射する。これが参照光2となる。このように信号光1と参照光2を同時にニオブ酸リチウム(LiNbO_3)15に入射させることによってホログラム記録を行う。ホログラムの読み出しには参照光2のみをニオブ酸リチウム(LiNbO_3)15に入射させると、参照光2は、あたかも信号光1がニオブ酸リチウム(LiNbO_3)15を通過したかのように信号光1の光路上に回折され、これをレンズ8でカメラ9上に結像させる。

【0048】上述のようなホログラム記録、およびデジタルホログラム記録装置では、データの入力に空間光変

調器を用い、ビットデータの表示には微分コード法を用いている。図3に示すような微分コード法によるデータ表記では、2画素をペアとして使用し、例えば0を暗明で、1を明暗であらわす。このような微分コード法を用いれば、明暗の数は常に一定なので空間変調器を通過する物体光の光量も一定となる。このため各ページ毎に参照光の強度を調整する必要がない。また、ホログラムの再生では光量むらが発生しやすく、白黒のレベルの区切りを一樣につけるのは難しいが、微分コード法によれば画素のエッジを読むだけで良いためノイズにも強い。

【0049】また、微分コード法においては、最低2画素を用いて1ビットのデータを表示するため、画素の利用効率が0.5と低い。このため、1ページに記録できるデータ密度が低下するという問題がある。さらに、微分コード法を用いる場合、ホログラム再生像を COD などの二次元光学素子で取り込み、シリアルな電気信号に変換した後、電氣的にエッジを読み取ってビットデータに変換するため、処理に時間がかかり転送速度が低下するという問題もある。つまり、ホログラムから並列に複数のビット情報を読み取れても、電氣的なデータ処理をシリアルに行うことにより、結果的に早い伝送速度を達成できない。

【0050】そこで発明者らは、S、P偏光で独立に記録を行いうる材料を利用することにより、材料に照射する信号光の偏光方向を制御して一枚の光記録媒体に記録を行うことを提案し、偏光ホログラム記録法と名づけた。この方法によれば、前述した微分コード法を用いることなく高いS/N比でデジタルホログラム記録が可能であり、実質的な記録密度を従来の方法に比べて約2倍に向上することができる。

【0051】これらの材料の性能を示す重要な指標に読み書きの速度が上げられる。すなわち、いかに大容量の記録が達成したとしても、データの読み書きに非現実的な時間がかかってしまえば記憶媒体としての実用性がないからである。

【0052】データの読み取り速度という点に関しては、偏光ホログラム記録法にかぎらず、広くホログラムを用いた記録法は原理的にすぐれている。なぜなら、通常の記録方法がデーターを一次的な点列として扱うためその読み出しが逐次的に(シリアルに)なるのに対し、ホログラム記録法はデータを二次元のマトリクスとして1度に並列的に(パラレルに)取り扱うことができるからである。また、データーの読み取りが非接触でかつ物質による光の屈折現象という遅延時間のない過程であることも高速のデータ読み出しには有利である点である。

【0053】一方、データーの書き込みに対してはホログラム記録法がデータ処理をパラレルに行うという利点はあるものの、記録のメカニズムは媒体中への屈折率格子の書き込みという媒体の物理的变化に基づくものである以上、用いる物質の材料定数にその速度が依存するもの

となる。

【0054】高分子媒体中への屈折率格子の書き込みのメカニズムの詳細については、そのすべてが現在までに明らかになっているわけではないが、高分子のガラス状態—結晶状態—液晶状態といった相構造が重要な役割を果たしていることから高分子の熱的性質が重要な役割を果たしていると推定される。

【0055】そこで、発明者らは、高分子の熱的な性質を示すガラス転移点を第一の指標として検討を行う中で、従来材料と同等の記憶特性を持ちながらそのガラス転移点が既存の材料と比較して約20度低い材料系を見出すに至った。

【0056】すなわち、本発明の前記光応答性ポリエステルを光記録材料として用いた場合の記録特性を評価したところ、1フレーム(約1メガビット)のデータの書き込みに120ミリ秒程度の時間を要するのみであることがわかった。発明者らは先に、光記録容量に優れた光応答性ポリマーを見出し、特願平10-284629号として提案したが、その新規な材料系においては、類似の基本骨格を有しながら、1フレーム(約1メガビット)のデータの書き込みに300ミリ秒程度の時間を要していたことを考えると、本発明の新規樹脂は約2.5倍の高速化を達成したことになる。

【0057】本発明の光記録媒体は、シート状、テープ状、フィルム状、ディスク状等の2次元的形状もしくは3次元的形状のいずれの形状に成形されていても、好適にその特性を発現しうる。光記録媒体を形成する具体的な方法としては、光記録材料を好適な溶剤、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、 α -ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、アセトフェノンなどの脂肪族または芳香族のハロゲン系溶剤、エーテル系溶剤に溶解し、この溶液からガラス等の基板上に透明かつ強靱なフィルム状の形状に成形する方法や、光記録材料の粉末、ペレットもしくはフレーク状の固体をホットプレス法により加熱圧縮することにより、ガラス等の基板上に透明かつ強靱なフィルム状の形状に成形する方法などを挙げることができる。これらのフィルムは基板上に積層されたままの状態でもよく、また、フィルム状に成形した後、基板からはがした状態(Free-Standingな状態)で用いることができる。

【0058】本発明の光記録媒体の好適な形態としては、下記(1)～(5)の光記録媒体が挙げられる。

【0059】(1) ディスク状の形状を有するものであって、これを回転させて書き込み読み取りヘッドを動径上に走査して記録再生を行うことが可能な光記録媒体。

【0060】(2) シート状の形状を有するものであって、この上に読み取り書き込みヘッドを2次元的に走査して記録再生を行うことが可能な光記録媒体。

【0061】(3) テープ状の形状を有するものであって、これを巻き取りながらその一定部位を読み取り書き

込みヘッドで走査して記録再生を行うことが可能な光記録媒体。

【0062】(4) 3次元のバルク形状を有するものであって、これを固定もしくは移動可能な架台(ステージ)上に固定し、その表面もしくは内部を、可動もしくは固定された読み取り書き込みヘッドで走査して記録再生を行うことが可能な光記録媒体。

【0063】(5) フィルム状のものを適当に積層してディスク状、シート状、カード状等の2次元的形状、ドラム状あるいはその他の3次元的形状を有するものであって、これに前記(1)から(4)に記載の方法で、もしくはこれらを組み合わせた方法により、読み取り書き込みヘッドで走査して記録再生を行うことが可能な光記録媒体。

【0064】本発明の光記録媒体を用いた光記録装置としては、公知のものを用いることができ、具体的には、例えば図2に示す光学系が挙げられる。図2に示す光学系の中のニオブ酸リチウム(LiNbO_3)15の代わりに適当に成形された本発明の光記録媒体を配し、ホログラムの記録再生を行わせることができる。

【0065】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の趣旨を超えない限り本実施例に限定されるものではない。

【0066】(1) 5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチルの合成

2リットルの三つ口フラスコに5-ヒドロキシイソフタル酸182g(1mol)、エタノール1500ml、濃硫酸10mlを取り、24時間加熱還流して反応させる。反応終了後、系をロータリーエバポレーターで約1/2になるまで濃縮する。得られた無色の粘稠な溶液を約20%の冷炭酸水素ナトリウム溶液に投入すると、最初液滴が溶液中に浮遊するようになるがすぐにこれが固化して白色塊状の粗製目的物が得られるのでこれをろ別して減圧乾燥する。収量229g(96%)。これをエタノールより再結晶して5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチル190gを得る。収率80%。

【0067】(2) 4'-ヒドロキシ-4''-シアノ-アゾベンゼンの合成)

3リットルのビーカーに6規定塩酸750mlを入れ、ここに細かく砕いた4-シアノアニリン118g(1mol)を入れ、攪拌して十分懸濁させておきここに氷約300gを加えて系を冷却する。一方、亜硝酸ナトリウム80g(1.16mol)を水500mlに溶解させておく。懸濁液中に亜硝酸ナトリウム溶液400mlを20分程度かけて投入し、滴下終了後この溶液を5℃前後で1時間攪拌する。この溶液にフェノール94g(1mol)を2規定水酸化カリウム溶液1lに溶解させておいたものを徐々に加え、混合後1晩反応させる。反応終了後生成した沈殿をろ別し、減圧下で乾燥させて粗製の4'-ヒドロキシ-4''-メチル-アゾベンゼン214g(96%)を得る。このものは特に精製すること無く次の反応に使用した。

【0068】 (3) 4'-(6-プロモヘキシル)オキシ-4''-シアノ-アゾベンゼンの合成

メカニカルスターラーを備えた2lの三口フラスコに、前記のように合成した4'-ヒドロキシ-4''-メチル-アゾベンゼン45g(0.2mol)、1,6-ジプロモヘキサン448g(2mol)、無水炭酸カリウム212g(1.5mol)を取り、アセトン800mlを加えて攪拌して懸濁させる。この反応系をアセトンが還流するまで加熱して、ヒドロキシアゾベンゼンとプロモアルカンを反応させる。20時間反応させた後、不溶の塩類をろ別して取り除き、系をロータリーエバポレーターで約1/3になるまで濃縮する。この系を冷蔵庫で冷却すると生成した4'-(6-プロモヘキシル)オキシ-4''-シアノ-アゾベンゼンが晶出する。生成物をろ過した後、少量の冷アセトン、冷エーテル、n-ヘキサンで順次洗浄した後減圧乾燥して粗製の4'-(6-プロモヘキシル)オキシ-4''-メチル-アゾベンゼン38.1gを得る。収量39g(収率50.5%)。これをエタノールから再結晶して4'-(6-プロモヘキシル)オキシ-4''-シアノ-アゾベンゼン34g(収率44%)を得た。融点℃。高速液体クロマトグラフィーによる分析から、このものの純度は98.6%以上であった。

【0069】 (4) 5-[6-[4'-(4''-シアノ-フェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]-イソフタル酸ジエチルの合成

1リットルの三口フラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸ジエチル16.6g(0.07mol)、4'-(6-プロモヘキシル)オキシ-4''-シアノ-アゾベンゼン27.0g(0.07mol)、無水炭酸カリウム15.1g(0.11mol)を取り、ここにアセトン300mlを加える。この系を24時間加熱還流して両者を反応させる。反応終了後系を冷水1500mlに投入し、生成した5-[6-[4'-(4''-シアノ-フェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]-イソフタル酸ジエチルをろ別、減圧乾燥する。収量35.1g(83%)。これをアセトンから2回再結晶して目的物である5-[6-[4'-(4''-シアノ-フェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]-イソフタル酸ジエチル28.9g(75.9%)を得る。融点℃。高速液体クロマトグラフィーによる分析から、このものの純度は98.3%以上であった。

【0070】 (5) 4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテルの合成

300mlのナスフラスコに4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルエーテル20.2g(0.1mol)、8-プロモ-1-ヘキサノール46g(0.22mol)、炭酸カリウム41.4g(0.3mol)を取り、NNジメチルホルムアミド100mlを加えて攪拌して懸濁させる。系をオイルバスにて150℃に加熱し、24時間反応させる。反応終了後、系を少量の塩酸を含む水1lに投入し、生成した白色粉状物質をろ別、乾燥して粗製の4,4'-ビス-[6-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテル38gを得る。収率83%。これを水-NNジメチルホルムアミド系より再結晶して精製の4,4'-ビス-[6-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテル29gを得

る。

【0071】 (6) 4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルケトンの合成

300mlのナスフラスコに4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルケトン21.4g(0.1mol)、8-プロモ-1-ヘキサノール46g(0.22mol)、炭酸カリウム41.4g(0.3mol)を取り、NNジメチルホルムアミド100mlを加えて攪拌して懸濁させる。系をオイルバスにて150℃に加熱し、24時間反応させる。反応終了後、系を少量の塩酸を含む水1lに投入し、生成した白色粉状物質をろ別、乾燥して粗製の4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテル43gを得る。収率90.3%。これを水-NNジメチルホルムアミド系より再結晶して精製の4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルケトン34gを得る。

(7) 4,4'-ビス-[10-ヒドロキシデシルオキシ]-ジフェニルエーテルの合成

【0072】 300mlのナスフラスコに4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルエーテル10.1g(0.05mol)、10-クロロ-1-デカノール23g(0.11mol)、炭酸カリウム20.7g(0.15mol)を取り、NNジメチルホルムアミド70mlを加えて攪拌して懸濁させる。系をオイルバスにて150℃に加熱し、24時間反応させる。反応終了後、系を少量の塩酸を含む水1lに投入し、生成した白色粉状物質をろ別、乾燥して粗製の4,4'-ビス-[10-ヒドロキシデシルオキシ]-ジフェニルエーテル19gを得る。収率75%。これを水-NNジメチルホルムアミド系より再結晶して精製の4,4'-ビス-[10-ヒドロキシデシルオキシ]-ジフェニルエーテル15.5gを得る。

(8) 4,4'-ビス-[10-クロロデシルオキシ]-ジフェニルケトンの合成

【0073】 300mlのナスフラスコに4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルエーテル10.7g(0.05mol)、10-クロロ-1-デカノール23g(0.11mol)、炭酸カリウム20.7g(0.15mol)を取り、NNジメチルホルムアミド70mlを加えて攪拌して懸濁させる。系をオイルバスにて150℃に加熱し、24時間反応させる。反応終了後、系を少量の塩酸を含む水1lに投入し、生成した白色粉状物質をろ別、乾燥して粗製の4,4'-ビス-[10-ヒドロキシデシルオキシ]-ジフェニルエーテル22gを得る。収率83.5%。これを水-NNジメチルホルムアミド系より再結晶して精製の4,4'-ビス-[6-クロロヘキシルオキシ]-ジフェニルエーテル17gを得る。

【0074】 [実施例1]

(5-[6-[4'-(4''-シアノ-フェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]-イソフタル酸ジエチルと4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテルからのポリエステル合成)

5-[6-[4'-(4''-シアノ-フェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]-イソフタル酸ジエチル5.43g(0.1mol)、4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエ

ーテル4.59g(0.1mol)、無水酢酸亜鉛0.1gを真空減圧装置および攪拌装置を備えた100mlの三口フラスコに取り、窒素雰囲気下で攪拌、加熱しつつ、140℃で2時間、約10Torrの減圧下で20分反応させる。次いで30分かけて系を徐々に2Torrまで減圧させる。最後に減圧度を保ちつつ反応系を180℃まで昇温し、4時間反応させる。反応終了後系をクロロホルムに溶解し、熱水に投入して粗製のポリマーを取り出す。これをクロロホルムに溶解し、メタノールに投入して目的ポリマーを再沈殿させ取り出す。収量6.21g(収率64.3%)。得られたポリマーは前記例示化合物(1)で $m=6$ のポリエステルである。

【0075】[実施例2]

(5-[6-[4'-(4'-シアノ-フェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]-イソフタル酸ジエチルと4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルケトンからのポリエステルの合成)

【0076】モノマーとして4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテルの代わりに4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルケトン

【0077】[実施例3]

(5-[6-[4'-(4'-シアノ-フェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]-イソフタル酸ジエチルと4,4'-ビス-[10-ヒドロキシデシルオキシ]-ジフェニルエーテルからのポリエステルの合成)

【0078】モノマーとして4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテルの代わりに4,4'-ビス-[10-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテルを相当量用いる以外には、実施例1と同様にしてして目的のポリエステルを得る。収量7.11g(収率69.5%)。得られたポリマーは前記例示化合物(2)で $m=6$ のポリエステルである。

【0079】[実施例4]

(5-[6-[4'-(4'-シアノ-フェニルアゾ)フェノキシ]ヘキシルオキシ]-イソフタル酸ジエチルと4,4'-ビス-[10-ヒドロキシデシルオキシ]-ジフェニルケトンからのポリエステルの合成)

【0080】モノマーとして4,4'-ビス-[8-ヒドロキシオクチルオキシ]-ジフェニルエーテルの代わりに4,4'-ビス-[10-ヒドロキシデシルオキシ]-ジフェニルケトン

[実施例5]

【0081】(光記憶媒体としての応答速度の評価)前記実施例2で得た光反応性ポリエステル樹脂及び先に挙げた公知の一般式(α)で表される光反応性ポリエステル樹脂について、光照射時間と、該光照射により誘起される複屈折の程度を測定した。ここで、サンプル膜厚は $12\mu\text{m}$ のものをを用い、製膜後急冷してアモルファス状のものとした。また、用いた光強度は $8\text{W}/\text{cm}^2$ である。結果を図4のグラフに示す。

【0082】図4のグラフに明らかなように、本発明の光反応性ポリエステルを用いた場合には、特に低照射領域において複屈折の形成速度が速く、同一の光誘起複屈折を得るのに光照射時間は18%程短くて済み、光応答速度に優れていることがわかった。

【0083】

【発明の効果】本発明の新規光応答性ポリエステルは優れた偏光記録特性を保持しつつ、より高速な記録特性を有するホログラム用高分子記録媒体として好適であった。また、この新規な化合物を用いた本発明の光記憶媒体は、記録容量などの諸特性に優れ、且つ記録速度が速いという効果を奏した。

【図面の簡単な説明】

【図1】 フォトリフラクティブ効果すなわち光照射により誘起される屈折率変化のメカニズムを示す概略図である。

【図2】 本発明の光記録媒体に適用可能なデジタルホログラムメモリの光学系を示す概略図である。

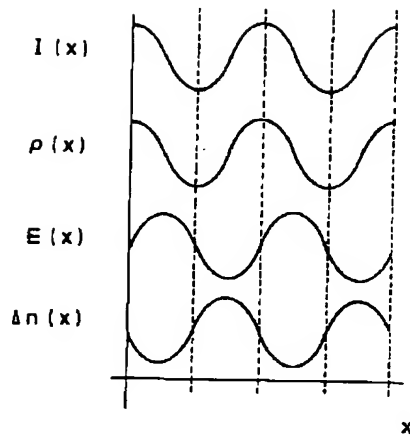
【図3】 微分コード法による記録の概念を示す図である。

【図4】 光反応性ポリエステル樹脂における、光照射時間と、該光照射により誘起される複屈折の程度の関係を示すグラフである。

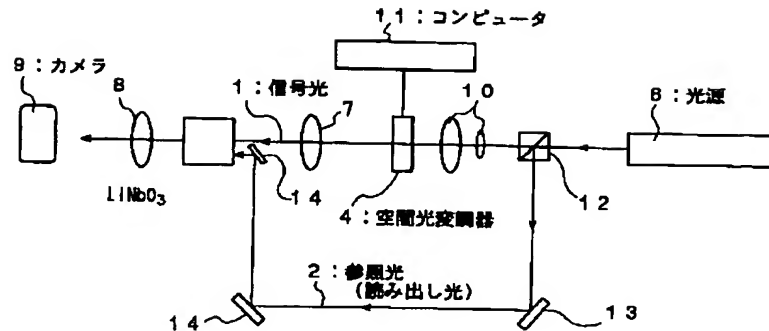
【符号の説明】

- 1 信号光
- 2 参照光
- 3 回折光
- 4 空間光変調器
- 5 光記録媒体
- 6 光源
- 7 フーリエ変換レンズ
- 8 フーリエ変換レンズ
- 9 二次元受光素子
- 10 コリメートレンズ
- 11 コンピュータ
- 12 ビームスプリッタ
- 13 ミラー
- 14 ミラー

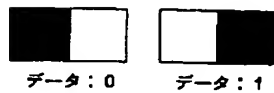
【図1】



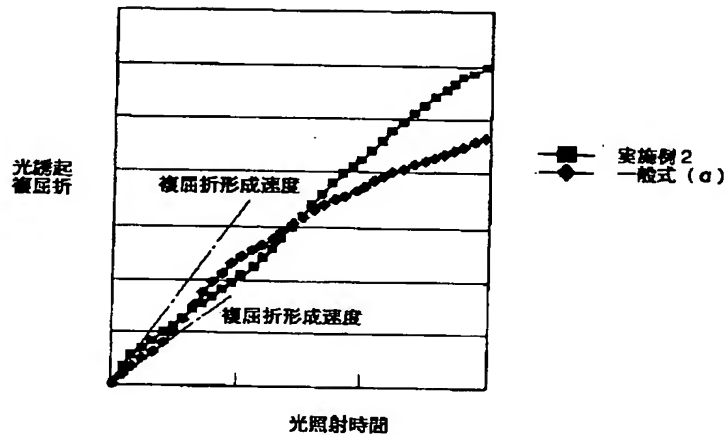
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 河野 克典
神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン
テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 馬場 和夫
神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン
テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H11 EA04 EA12 EA25 EA32 EA33
EA37 EA39 EA43 FB42 FB50
2H123 AA00 AA51
2K008 AA04 DD12 FF07 FF17
4J029 AA03 AB04 AC01 AE04 BB08A
BH01 BH02 BH07 CB09A
CH01 DA11 HA01 HB03C
5D029 JA04 JB16